

DERWENT-ACC-NO: 1995-009520

DERWENT-WEEK: 199502

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Antibacterial material having high durability  
- has silver®, copper® zinc®, mercury®, lead®, tin®,  
bismuth®,  
cadmium® or chromium® particles dispersed in a  
matrix

PRIORITY-DATA: 1993JP-0078280 (April 5, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 06293611 A	October 21, 1994	N/A
005 A01N 059/16		

INT-CL (IPC): A01N059/16, A01N059/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06293611A

BASIC-ABSTRACT:

An antibacterial material, wherein 0.1 ppm or more of metal supermicro particles (ave. particle size of which is less than 200 nm) are dispersed in a matrix is new.

The metal supermicro particles pref. contain one or more metals selected from silver, copper, zinc, iron, mercury, lead, tin, bismuth, cadmium and chromium.

ADVANTAGE - The antibacterial material shows high antibacterial capacity for a long time even with a little metal content, thus can be produced with a low cost. It also allows the use of various polymer matrixes and has high durability. Since the particle size of the metal particles is very small, it can be kneaded with fibres or resins without any problems, i.e. the

conventional fabrication process need not be changed very much.

In an example, a coating soln. having the following compsn. was produced.

Silver trifluoroacetate 0.01g; 2,2'-methylene bis(4-ethyl-6-t.-butyl phenol)

0.2g; polyurethane 100g; isopropyl alcohol 700g; and toluene 500g.

The

produced coating soln. was filtered through a filter having ave. pore size of

0.2 microns, then so coated on a nylon-6 cloth to provide a film (that will

have a thickness of 6 microns after drying), and dried at 30 deg.C under

humidity of 45% RH. The sample was heated for 20 mins. at 150 deg.C. The

particle size of the silver microparticles were measured to be 26nm (number

ave.). The silver content was 49.9 ppm.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

An antibacterial material, wherein 0.1 ppm or more of metal supermicro particles (ave. particle size of which is less than 200 nm) are dispersed in a matrix is new.

Basic Abstract Text - ABTX (3):

ADVANTAGE - The antibacterial material shows high antibacterial capacity for a long time even with a little metal content, thus can be produced with a low cost. It also allows the use of various polymer matrixes and has high durability. Since the particle size of the metal particles is very small, it can be kneaded with fibres or resins without any problems, i.e. the conventional fabrication process need not be changed very much.

Basic Abstract Text - ABTX (4):

In an example, a coating soln. having the following compsn. was produced.

Silver trifluoroacetate 0.01g; 2,2'-methylene bis(4-ethyl-6-t.-butyl phenol)

0.2g; polyurethane 100g; isopropyl alcohol 700g; and toluene 500g.

The

produced coating soln. was filtered through a filter having ave.

pore size of  
0.2 microns, then so coated on a nylon-6 cloth to provide a film  
(that will  
have a thickness of 6 microns after drying), and dried at 30 deg.C  
under  
humidity of 45% RH. The sample was heated for 20 mins. at 150  
deg.C. The  
particle size of the silver microparticles were measured to be 26nm  
(number  
ave.). The silver content was 49.9 ppm.

Title - TIX (1):

Antibacterial material having high durability - has silver@,  
copper@ zinc@,  
mercury@, lead@, tin@, bismuth@, cadmium@ or chromium@ particles  
dispersed in a  
matrix

Standard Title Terms - TTX (1):

ANTIBACTERIAL MATERIAL HIGH DURABLE SILVER@ COPPER@ ZINC@  
MERCURY@ LEAD@  
TIN@ BISMUTH@ CADMIUM@ CHROMIUM@ PARTICLE DISPERSE MATRIX

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293611

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/16	A	9159-4H		
	Z	9159-4H		
59/20	Z	9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-78280

(22)出願日 平成5年(1993)4月5日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 小川 周一郎

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 抗菌性材料

(57)【要約】

【目的】 金属超微粒子を用いた新しい抗菌性材料を提供する。

【構成】 金属超微粒子の粒径が200nm未満で母体中に超微粒子が分散しているために、非常に少ない量で抗菌性能を発現できる。代表的な作製方法は、母体である高分子中に金属塩などを含有させたのち、加熱処理により金属塩を還元することによって高分子原料中に均一な超微粒子を作製する。

【効果】 金属含有量が少なくても抗菌性能を発現するので安価に作製でき、また、抗菌性能の持続時間が長い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 母材に、平均粒径が200nm未満の金属超微粒子が0.1ppm以上分散していることを特徴とする抗菌性材料。

【請求項2】 金属超微粒子が銀、銅、亜鉛、鉄、水銀、鉛、錫、ビスマス、カドミウム、クロムから選ばれる少なくとも一種を含む超微粒子である請求項1記載の抗菌性材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新しい抗菌性・防カビ性・防臭性をもつ有機高分子や無機物の材料に関する。

【0002】

【従来の技術】カビや細菌などの微生物は繊維やプラスチックに付着し、ぬめりやカビなどが生じるために、近年、様々な分野で抗菌・防カビや防臭の要求が高まっている。用途としては、靴下、下着、医療用衣服、マスクなどの繊維、お風呂や台所用品等をはじめとする水回りに使用されている樹脂、食品などの包装資材としてのフィルムなどに抗菌性を付与する努力がなされている。

【0003】更に、抗菌性土壌改良剤、園芸土・芝土改良材として抗菌・防カビ・防臭が求められている。また、建築材としてのモルタルやガラスなどにカビ等が発生しており、その改善が求められている。従来から用いられている抗菌剤としては、大きく分けて2種類に分類される。一つは有機系抗菌剤であり、シリコン第4級アンモニウム塩などが用いられている。特開昭57-51874号公報には有機シリコン第4級アンモニウム塩を吸着させたカーペットとその製造方法が開示されている。

【0004】第二の方法としては、銀イオン、銅イオン、亜鉛イオンが抗菌性を示すということは古くから知られており、銀、銅、亜鉛などの金属化合物を抗菌剤として使用している。例えば、銀、銅、亜鉛などの金属化合物を重合体中に分散・混合し、繊維とする方法が特開昭54-147220号公報に提案されている。更に、銀イオン、銅イオン置換したゼオライト固体粒子を有機高分子体に添加混合する方法が特開昭59-133235号公報、特開昭60-181002号公報等々に開示されている。特開平3-7201号公報には金属イオン担体として酸化珪素なども提案されている。また、「粘土鉱物を担体とする抗菌抗カビ剤」(Gypsum & Lime No. 229 P. 267-274 (1992))にも総説がかかれている。

【0005】また、金属微粒子を用いた抗菌剤も提案されており、例えば特開平2-169740号公報にはセルロース繊維において銀、銅、亜鉛などの平均粒径が5μm以下の金属微粒子を用いた抗菌性繊維が提案されている。更に特開平1-96244号公報には平均粒径が5μm以下の金属銅微粒子とポリエステル系化合物との

混合物を作製した後、この混合物を融点が200度以上の熱可塑性成形物中に分散させた成形物が抗菌性を示すことを開示している。

【0006】しかしながら、これらの特許に記載されている金属微粒子はすべて粒径が0.2μm以上であり、また、成形物に対する金属微粒子の含有量は0.1~10重量%と非常に多量であった。十分な抗菌性を示すには多量の金属微粒子を用いる必要があることから、成形時のトラブルを少なくし、成形品の品質を確保し、かつ低コスト化を図るために、より少量で抗菌性能を発現できる材料が求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた抗菌性能を有する抗菌材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、母材に、平均粒径が200nm未満の金属超微粒子が0.1ppm以上分散していることを特徴とする抗菌性材料および金属超微粒子が銀、銅、亜鉛、鉄、水銀、鉛、錫、ビスマス、カドミウム、クロムから選ばれる少なくとも一種を含む超微粒子である上記抗菌性材料を提供するものである。

【0009】本発明の金属超微粒子の金属種としてはなんでもよいが、好ましくは銀、銅、亜鉛、鉄、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロムから選ばれた少なくとも一種以上の金属種を含む金属超微粒子である。より好ましくは銀、銅、亜鉛、鉄から選ばれた少なくとも一種以上の金属種を含む金属超微粒子である。超微粒子の表面が酸化されて酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等になっても構わない。

【0010】平均粒径は、次のように測定した。作製した抗菌性材料をウルトラミクロトームを用いて、超薄切片を作製し、この切片をコロジオン支持膜を張り付けた銅製グリッド上に載物し、カーボン蒸着処理を行って透過型電子顕微鏡観察用試料とした。超薄切片の厚みは50nm以上100nm以下である。透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JEM-4000FX)を用いて、加速電圧200kVで観察倍率5万倍あるいは10万倍で行い、写真倍率20万倍あるいは40万倍にした写真を用いた。次に、この写真を用いて、画像解析装置写真中の一定範囲内の近接する超微粒子100個の直径を測定し、その算術平均を平均粒径とした。但し、写真内に超微粒子が100個に満たない場合は、異なる場所の透過型電子顕微鏡写真を必要枚数用いて100個にし、平均粒径を求めた。

【0011】本発明においては、金属超微粒子の平均粒径は200nm未満であることが必要であり、好ましくは100nm以下、より好ましくは50nm以下である。粒径が200nm以上では抗菌性能が弱い抗菌性がないと判断するレベルである。理由は定かでないが、

200nm未満の超微粒子を用いることにより、抗菌性能のより顕著な発現がみられる。

【0012】該金属超微粒子を分散する母材としては、様々な物質を挙げることができるが、繊維、プラスチック、接着剤およびフィルムなどの高分子材料や粘土、ガラスをはじめとする様々な無機材料などを挙げることができる。繊維としては綿、羊毛、絹、麻、レーヨン繊維、キュプラ繊維、アセテート繊維、ビニロン繊維、ナイロン繊維、ビニリデン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、アクリル繊維、ポリプロピレン繊維などやガラス繊維、無機繊維などを挙げることができる。

【0013】樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、天然高分子などを用いることができる。具体的には熱可塑性樹脂としては、AAS樹脂、AES樹脂、AS樹脂、イソフチレンー無水マレイン酸共重合樹脂、ABS樹脂、ACS樹脂、エチレンー塩ビ共重合樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ブタジエン樹脂、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリパラメチルスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリメチレペンテン、メタクリル樹脂、液晶ポリマーなどを挙げることができる。熱硬化性樹脂としては、DFK樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラニン樹脂、ユリア樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などを挙げることができる。更にメチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、アセテートプラスチック、酢酸セルロースなどを挙げることができる。

【0014】抗菌性材料中の金属超微粒子の量としては、何に分散するかによって当然異なり、また、含有量が多くても当然抗菌性は発現するが、母材の物性を著しく低下させないために、通常は5000ppm未満であり、また、0.1ppm未満では抗菌性能が安定せず、かつ顕著でないことから0.1ppm以上であることが必要である。繊維や樹脂などの高分子に分散する場合は1000ppm未満が好ましく、更に好ましい範囲としては、500ppm以下0.5ppm以上である。

【0015】金属超微粒子の作製方法としては、気相法、液相法、固相法などから選ぶことができる。蒸着、スパッター、レーザーアブレーション法等のように真空中で金属超微粒子を作製する方法、界面活性剤などの凝集防止剤が添加されている溶液中で金属塩を還元して金属超微粒子を作製する方法などを挙げることができる。

そしてこのように作製した金属微粒子を高分子中に分散することにより抗菌性高分子材料を作製することができる。更に作製した高濃度の金属超微粒子が分散した抗菌性高分子材料をマスターバッチとして使用し、最終的な濃度に作製することも可能である。

【0016】溶剤に可溶性高分子と金属塩と還元剤を溶剤に溶解させて還元反応により金属超微粒子を作製し、その後溶剤を除去させたのち、金属超微粒子が分散した抗菌性高分子材料を作製する方法、高分子中に金属塩のみあるいは金属塩と還元剤を溶解あるいは含浸させたのち、加熱処理をすることにより、金属塩を還元させ金属超微粒子を高分子中に作製する方法等によっても抗菌性高分子材料を作製することができる。

【0017】繊維の場合は紡糸前に、樹脂の場合は射出成形の前に金属超微粒子を添加することも可能であるし、後処理で抗菌性を付与することもできる。後処理としては、金属超微粒子が分散した膜を高分子表面にコーティングする方法、金属塩を含むコーティング液を高分子表面にコーティングし、その後加熱処理などを行い、金属塩をコーティング膜中還元させて、膜中に金属超微粒子を形成させる方法、高分子表面にスパッターや蒸着により島状の金属超微粒子を作製した後、熱拡散させ、高分子表面付近に高濃度に金属超微粒子を作製する方法などを挙げることができる。

【0018】必要な場合は、抗菌性有機物を金属超微粒子と共に併せて使用することも可能である。使用用途としては、様々な繊維に適用できるので、すべての衣料、カーペット、カーテン、タオル、雑巾、マスク、絨毯などの抗菌繊維として、樹脂では、通常のプラスチックを使用しているすべての分野、特に水分の存在する用途例えば、お風呂用品、台所用品、冷蔵庫、冷暖房機器、加湿器などの家電製品や家庭用雑貨、ビニルクロスや床材などの内装材、排水パイプや防水シート等の土木資材、まな板、浄水器、食品を包むラップフィルムや袋など食品関連商品、電線被服、プリント回路基盤等のエレクトロニクス関連商品、更にコンタクトレンズ、メガネ、おむつ、ゴム、などにも使用可能である。また、建築用のモルタルやガラスなどを始め、土壌改良剤として、園芸用、農業用、ゴルフ場・野球場・公園などの芝生用の抗菌抗カビ剤としても使用が可能である。

【0019】

【実施例】以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例中の抗菌効果の評価及び洗濯条件は以下の試験方法を用いた。

＜抗菌効果の評価＞シェークフラスコ法を用いた。試験菌は黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus ATCC 6538P (IFO 12732))、試験片質量は0.75gで、振とう条件はリストアクション振とうで330rpm×1時間実施した後、フラスコ中の生菌数を培養計測した後、

5

下記式で減菌率を算出した。

$$\text{減菌率}(\%) = (B - A) \times 100 / B$$

ここで、Aは振とう後のフラスコ内の1ml当たりの菌数を、Bは振とう前のフラスコ内の1ml当たりの菌数を示す。

【0020】今回26%以上の減菌率をもって抗菌性能ありと判断した。

＜洗濯試験法＞JIS L0217-103法によって実施、液温40℃の水1リットルに2gの割合で衣料用洗剤を添加溶解し洗濯液とする。この洗濯液に浴比が1:30になるようにサンプル及び負荷布を投入して運転を開始する。5分間処理した後運転を止め、サンプル及び負荷布を脱水機で脱水し、次に洗濯液を常温の新しい水に変えて同一の浴比で2分間すすぎ洗いを行い風乾させる。以上の操作を10回繰り返しの後のサンプルを洗濯品とした。

＜銀含有量の測定＞試料を硝酸にて湿式分解した後0.1Nの硝酸10mlに溶解してICPを用いて測定した。(絶対検量線法)

【0021】

【実施例1】下記の成分からなる塗工液を作製した。

トリフルオロ酢酸銀	0.01g
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)	0.2g
ポリウレタン	100g
イソプロピルアルコール	700g
トルエン	500g

この塗工液を平均孔径0.2μmのフィルターを通してろ過した後、ブレードコートによって乾燥後6μmの膜厚になるように、旭化成(株)製のナイロン6(品番1162)布上に均一に塗布し、温度30℃、湿度45%RHの条件で乾燥した。このサンプルを150℃で20分間加熱した。このサンプルをミクロトームを用いて透過型電子顕微鏡用切片を作製し、電子顕微鏡を用いて観察した。電子顕微鏡は日本電子(株)製JEM-4000FXを用いて検鏡した。写真の一定範囲内の100個の銀微粒子の直径を測定したところ算術平均粒径は26nmであった。銀含有量は49.9ppmであった。

【0022】シェークフラスコ法での評価は原品で91%、洗濯品で84%であった。この時のブランクは0%、ナイロン標準布も0%であった。

【0023】

【比較例1】下記の組成の懸濁液を作製した。

高純度化学製還元銀粉(粒径約2μm)	0.05g
ウレタン	100g
イソプロピルアルコール	700g
トルエン	500g

この懸濁液をボールミルを用いて均一化した後、平均孔径5μmのフィルターを用いてろ過した後、ブレードコートによって乾燥後6μmの膜厚になるように、旭化成

6

製ナイロン6(品番1162)布上に均一に塗布し、温度30℃、湿度45%RHの条件で乾燥した。銀含有量は498ppmであった。

【0024】シェークフラスコ法の評価は原品で10%、洗濯品で8%であり、抗菌性はないと判断した。この時のブランクは0%、ナイロン標準布も0%であった。

【0025】

【実施例2】次のようにしてマスターバッチを作製した。下記に示す組成の塗布液を作製した。

ポリスチレン	10g
ヘプタフルオロ酪酸銀	0.01g
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート	0.02g

メチルエチルケトン	60g
トルエン	30g

この塗布液をエバポレータを用いて溶媒を除去し、その後オーブンをを用いて150℃で30分間加熱処理をした後、粉碎して、チップ化し、マスターバッチを作製した。このマスターバッチを用いて、銀量が0.05wt%になるようにポリスチレンと混ぜて、射出成形をおこない、抗菌性評価サンプルを作製した。

【0026】電子顕微鏡写真を用いて、粒径を測定したところ平均粒径は9nmであった。銀含有量は295ppmであった。30℃、50%の恒温恒湿下で黄色ブドウ球菌をサンプル上にのせて培養したところ、4週間たっても、ほとんど菌の繁殖は阻止されていた。

【0027】

【実施例3】次のようにしてマスターバッチを作製した。下記に示す組成の液を作製した。

トリフルオロ酢酸銀	0.1g
メタノール	15g

この液に一晚ナイロン6のペレットを浸漬させた後、溶液からペレットを取り出し、溶媒を除去した後、オーブンをを用いて150℃で30分間加熱処理をした。このマスターバッチを用いて、約銀量が50ppmになるようにナイロン66チップを混ぜて、10デニールの糸を作製した。その後、この糸を用いて布を作製した。電子顕微鏡写真を用いて、粒径を測定したところ平均粒径は19nmであった。銀含有量は48.9ppmであった。

【0028】シェークフラスコ法で評価したところ、減菌率は97%であった。

【0029】

【実施例4】実施例3と同様にサンプルを作製した。但し、銀量が5ppmになるように作製した。作製したサンプルの銀含有量は4.9ppmであった。平均粒径は4nmでシェークフラスコ法で評価したところ、洗濯後の減菌率は78%であった。

【0030】

7

【比較例2】実施例4と同様にサンプルを作製した。但し、銀量が0.05ppmになるように作製した。作製したサンプルの銀含有量0.05ppmであった。平均粒径は3nmで、シェークフラスコ法で評価したところ洗濯後の減菌率は25%であった。

【0031】

【実施例5】スパッター装置を用いて、旭化成製スチレンペレット表面に膜厚が5nmになるように常温で銅をスパッター蒸着した。このサンプルをマスターバッチとして用いた。マスターバッチが全体の10分の1になるように仕込、30mm一軸押し出し機を用いて、混練し、再度ペレットを作製した。このペレットを用いて、

8

射出成形を行い、評価サンプルを作製した。電子顕微鏡観察の結果超微粒子の平均粒径は25nmであった。銅含有量は100ppmであった。シェークフラスコ法で評価したところ洗濯後の減菌率は85%であった。

【0032】

【発明の効果】本発明は、様々な高分子母材を用いることが可能であり、抗菌性能が高く、かつ耐久性のよい抗菌性材料である。また、粒径が小さいために、繊維や樹脂に混練などしても全く問題はなく、いままでの作製工程を大きく変更したり、性能を劣化させることも非常に少ないという有用性を有する。

10